(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



. 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1882 | 1883 | 1884 | 1884 | 1884 | 1884 | 1884 | 1884 | 1884 | 1884 | 188

(43) 国際公開日 2004 年3 月4 日 (04.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 2004/019136 A1

(51) 国際特許分類7:

G03G 5/147

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2003/009163

(22) 国際出願日:

2003 年7 月18 日 (18.07.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-214336 2002 年7 月23 日 (23.07.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 大阪瓦斯 株式会社(OSAKA GAS CO., LTD.) [JP/JR]; 〒541-0046 大阪府 大阪市 中央区平野町四丁目 1 番 2 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

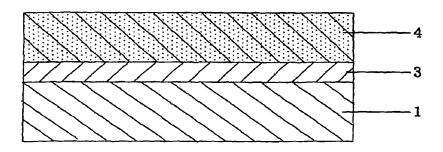
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤木 剛*(FU-JIKI,Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒541-0046 大阪府 大阪市 中央 区平野町四丁目 1 番 2 号 大阪瓦斯株式会社内 Osaka (JP). 阪本 浩規/(SAKAMOTO,Hiroki) [JP/JP]; 〒541-0046 大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号 大阪瓦斯株式会社内 Osaka (JP). 村瀬 裕明/(MURASE,Hiroaki) [JP/JP]; 〒541-0046 大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号 大阪瓦斯株式会社内 Osaka (JP). 田中雅士/(TANAKA,Masashi) [JP/JP]; 〒541-0046 大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号 大阪瓦斯株式会社内 Osaka (JP). 川崎真一(KAWASAKI,Shinichi) [JP/JP]; 〒541-0046 大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号 大阪瓦斯株式会社内 Osaka (JP). 山田光昭/(YAMADA,Mitsuaki) [JP/JP]; 〒541-0046 大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号 大阪瓦斯株式会社内 Osaka (JP).

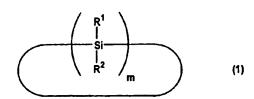
(74) 代理人: 鍬田 充生 (KUWATA,Mitsuo); 〒530-0047 大阪府 大阪市 北区西天満 6 丁目 3 番 1 9 号 フヨウビル 1 0 階 Osaka (JP).

/続葉有/

(54) Title: ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR AND ELECTROPHOTO- GRAPHIC APPARATUS EQUIPPED WITH THE SAME

(54) 発明の名称: 電子写真感光体及びそれを用いた電子写真装置





(57) Abstract: An electrophotographic photoreceptor, the outermost layer (such as carrier transport layer) of which contains a cyclic polysilane represented by the general formula (1): (1) [wherein R¹ and R² are each independently alkyl, aryl, or the like; and m is an integer of 4 or above]. The cyclic polysilane may be a copolysilane and the content of the cyclic polysilane is about 0.01 to 10 wt% based on the whole constituent component of the outermost layer.



(81) 指定国 (国内): CA, CN, JP, KR, US.

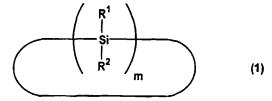
添付公開書類: - 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

電子写真感光体の最表面層(電荷輸送層など)に、下記式(1)で表される環状ポリシランを含有させる。



(式中、R¹及びR²は、同一又は相異なって、アルキル基、アリール基などの基を示し、mは4以上の整数を示す)

環状ポリシランはコポリシランであってもよい。前記環状ポリシランの含有割合は、最表面層の構成成分全体に対して 0.01~10重量%程度であってもよい。

明細書

電子写真感光体及びそれを用いた電子写真装置

5

技術分野

本発明は、耐久性が高く、長期にわたって高精細な画像を提供できる電子写真感光体及びこの感光体を備えた電子写真装置に関する。

10

15

20

25

背景技術

電子写真感光体の表面(感光層の表面)は、帯電、露光、現像、転写、クリーニングなどのプロセスにともなう種々の電気的、化学的又は機械的ストレス(例えば、繰り返し使用による表面の磨耗および傷、コロナ放電により発生するオゾンによる表面の酸化劣化など)に曝されるため、これらのストレスに対する耐久性が要求される。特に近年、ローラー帯電方式の普及にともない、アーク放電による感光層表面の分子の結合の切断をともなう表面の磨耗が問題となっている。さらにプリンターのフルカラー化、高速化および感光ドラムの小径化などの要求により、上記のような感光体表面のストレスを促進する条件が重なるようになっており、さらなる電子写真感光体の耐久性の向上が要求されている。

このような感光体表面の問題を解決するため、表面自由エネルギーが小さく、撥水性や潤滑性の高いシリコーン系化合物やフッ素系化合物を添加することにより、表面の摩耗、トナーの剥離性、クリーニング性などを改善する試みがなされている(例えば、特開昭61-132954号公報、特公平7-113779号公報など)。

しかし、これらの化合物は、感光層を構成する樹脂に対する

20

25

相溶性や分散性に乏しく、最表面層の透明性に劣るため、高精細な画像を得るのが困難である。また、これらの化合物は、表面層の中でも最表面層付近に偏在しやすいため、表面での摩擦や摺動により最表面層部がわずかでも磨耗すると、潤滑性などの特性が急速に低下したり、これらの化合物の経時的なブリー・ドアウトによるクリーニング性の急速な低下などが生じる。さらに、このような潤滑又はクリーニング特性の低下によって、鮮明な画像を長期間に亘って得るのが困難である。

一方、特開平4-178652号公報には、ポリシラン又は 10 コポリシランを感光層に添加することにより、感光体の耐久性 や繰り返し特性を改善する方法が開示されている。この文献に は、(i)前記ポリシランとして、末端がアルキル基などで封 鎖されており、比較的高分子量(実施例では数平均分子量18000、 23000)のポリシラン又はコポリシランを使用できること、

(ii) 前記ポリシランと感光層を構成するバインダー樹脂(ポリメタクリル酸メチルなど)の混合割合は、ポリシラン20%乃至80%程度が好ましいこと、(iii)電荷輸送機能及び電荷発生機能を兼ね備えた単層型感光体において、電荷発生物質1~10重量部に対して、ポリシラン3~7重量部、バインダー樹脂3~7重量部の割合でポリシランを添加するのが好ましいことが記載されている。

しかし、この文献の方法によれば、バインダー樹脂に比べて 機械的強度が劣るポリシランを大量に使用するため、コスト的 に不利であるばかりか、感光層の摩耗が促進される。また、高 分子量のポリシランを使用するため、樹脂に対する相溶性や分 散性が十分でなく、感光層の透明性を低下させ、画像の鮮明性 を害する可能性がある。

従って、本発明の目的は、撥水性及び潤滑性を向上でき、長期に亘り高品質の画像を形成できる電子写真感光体及びその

15

製造方法を提供することにある。

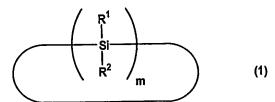
本発明の他の目的は、表面層が摩耗しても、潤滑性やクリーニング性などの特性を低下させることがなく、耐久性に優れた電子写真感光体およびその製造方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、機械的強度や透明性を低下させることなく、高精細な画像を実現できるとともに、長期間使用しても、高品質の画像特性を維持できる電子写真感光体、その製造方法及びこの電子写真感光体を備えた電子写真装置を提供することにある。

10 発明の開示

本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、電子写真感光体の最表面層に特定のポリシランを少量添加すると、潤滑性やクリーニング性を長期にわたって維持でき、かつ高精細な画像を実現できることを見いだし、本発明を完成した。

すなわち、本発明の電子写真感光体は、少なくとも最表面層にポリシランを含む電子写真感光体であって、ポリシランが下記式(1)で表される環状ポリシランで構成されている。



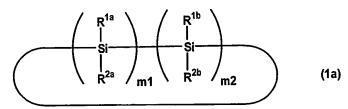
(式中、R¹及びR²は、同一又は異なって、水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、又はシリル基を示し、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルキルオキシ基、シクロアルケニル基、アリール基、アリールオキシ基、シクロアルケニル基、アリール基、アリールオキシー、アラルキ

2.0

ル基、アラルキルオキシ基、又はシリル基は置換基を有してい てもよい。mは4以上の整数を示す。R¹及びR²は係数mによ り異なっていてもよい)

前記式(1)において、R'及びR2の少なくとも一方はアリ ール基(フェニル基など)であってもよく、mは4~10(例 5 えば、4~8、特に5)程度であってもよい。

環状ポリシランは、コポリシランであってもよい。このよう な環状コポリシランは、例えば、下記式(1a)で表すことがで きる。



(式中、R¹a及びR²aは置換基を有していてもよいアリール 10 基を示し、R1b及びR2bは、同一又は異なって、置換基を有 していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロ アルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を示す。 ただし、R¹b及びR²bが共に置換基を有していてもよいアリ ール基であることはない。m1は1以上の整数、m2は0又は 15 1以上の整数を示し、m1+m2は4以上の整数を示す)

前記式において、R¹a及びR²aはC₆₋₁₀アリール基であっ てもよい。また、R¹b及びR²bは、例えば、(1) C₁₋₄ア ルキル基とC₁₋₄アルキル基との組合せ、(2) C₁₋₄アルキ ル基と C_{6-10} アリール基との組合せ、(3) C_{1-4} アルキル 基と C_{5-8} シクロアルキル基との組合せ、又は(4) C_{6-10} アリール基とC₅₋₈シクロアルキル基との組合せであっても よい。なお、m1は1~10(例えば、1~8)程度、m2は 0~10 (例えば、0~8) 程度、m1+m2は4~12 (4 ~10)程度であってもよい。 25

さらに、ポリシランは、環状ポリシランを含むポリシラン混 合物であってもよい。

本発明の電子写真感光体は、少なくとも導電性支持体と感光層とで構成されており、前記感光層は、通常、少なくとも電荷 発生剤と電荷輸送剤とバインダー樹脂とで構成されている。前記感光層は、電荷発生層と、この電荷発生層上に形成された電荷輸送層とで構成されていてもよく、感光層上に前記環状ポリシランを含む表面保護層が形成されていてもよい。また、前記環状ポリシランの含有割合は、最表面層の構成成分全体に対して0.01~10重量%(例えば、0.01~5重量%)程度であってもよい。例えば、少なくともジアリールシラン単位を有する環状のホモ又はコポリシランは、感光層を構成する最表面層又は感光層の表面保護層の構成成分全体に対して0.01~3重量%の割合で含有させてもよい。

15 本発明の電子写真感光体は、少なくとも感光層を導電性支持 体上に形成することにより製造でき、前記電子写真感光体の少 なくとも最表面層に前記環状ポリシランを含有させればよい。

本発明は、感光層を構成する最表面層又は感光層の表面保護層の構成成分と、環状ポリシランとを含む電子写真感光体組成物も包含する。この組成物は、感光層の構造などに応じて、電荷発生剤及び電荷輸送剤から選択された少なくとも一種とバインダー (例えば、ポリカーボネート系樹脂) と環状ポリシランとを含んでいてもよい。

また、本発明では、前記電子写真感光体を備えた電子写真用 25 カートリッジ及び電子写真装置を含む。

なお、明細書において、ポリシラン及びオリゴシランを「ポリシラン」と総称する。また、環状ポリシランを、単に「ポリシラン」と総称する場合がある。

図面の簡単な説明

図1は最表面層におけるポリシランの含有形態の一例を示す概略断面図である。

図2は最表面層におけるポリシランの含有形態の他の例を 示す概略断面図である。

図3は最表面層におけるポリシランの含有形態の他の例を示す概略断面図である。

図4は本発明の電子写真感光体を含む電子写真装置の一例を示す概略断面図である。

10 図 5 は実施例 1 で得られた薄膜の組成分布の分析結果を示す図である。

発明の詳細な説明

[電子写真感光体]

15 本発明の電子写真感光体は、少なくとも導電性支持体と感光 層とで構成されており、前記電子写真感光体の少なくとも最表 面層は環状ポリシランを含有している。

なお、環状ポリシランは、少なくとも最表面層に含有されていればよい。例えば、感光層の最表面層のみに、ポリシランが含有されていてもよく、感光層の層構造などに応じて、感光層全体に亘りポリシランが含有されていてもよい。

(導電性支持体)

20

導電性支持体は、電子写真感光体において慣用の導電性支持体を使用でき、例えば、基材(プラスチック、紙など)上に、 蒸着やスパッタリングなどにより、導電性被膜を形成した支持体; 導電性微粒子をバインダー(プラスチック、紙など)とともに基材(プラスチック、紙など)上に塗布した支持体; 金属製支持体(アルミニウム板など)などが挙げられる。

前記導電性被膜又は導電性微粒子の材質としては、例えば、

金属 (アルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、銀、金、白金、又はこれらの金属の合金など)、金属酸化物 (酸化スズ、酸化インジウムなど)、グラファイトなどが例示できる。

前記導電性支持体(又は前記基板)の形状は、フィルム状(又はシート状)、管状、(円)筒状などであってもよい。前記管状の導電性支持体には、金属(例えば、前記例示の金属、アルミニウム合金、ステンレスなどの合金など)板又は金属塊を、押出し加工、引き抜き加工などにより素管化した後、表面処理(切削、超仕上げ、研磨など)した金属管なども含まれる。

10 導電性支持体の厚みは、特に限定されず、例えば、0.05
 ~10mm、好ましくは0.05~8mm、好ましくは0.1
 ~5mm程度であってもよい。また、導電性支持体が、管状又は円筒状である場合、管又は円筒の直径は、例えば、5~300mm、好ましくは10~200mm、さらに好ましくは20
 ~150mm程度であってもよい。

(下引き層又は電荷注入阻止層)

本発明の電子写真感光体では、必要に応じて、導電性支持体と感光層との間(又は導電性支持体上)に下引き層(電荷注入阻止層)を形成することができる。下引き層を形成することにより、感光層からの電荷注入を阻止するとともに、導電性支持体に対する感光層の密着性を向上させることができる。下引き層は、導電性支持体に対する密着性の高いバインダー、例えば、ポリビニルアルコール類、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアセタール類、複素環含有樹脂(ポリビニルピリジン、ポリビニルピロリドン、ポリーNービニルイミダゾールなど)、ポリエチレンオキシド、セルロースエーテル類やセルロースエファル類(メチルセルロース、エチルセルロース、セルロースアセテートなど)、エチレンーアクリル酸共重合体、アイオノマー樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂(例えば、線状

20

ポリアミド系樹脂、共重合ポリアミドなど)、天然高分子又は その誘導体(にかわ、ゼラチン、カゼインなど)、フェノール 樹脂、エポキシ樹脂、シランカップリング剤などのバインダー で構成できる。

下引き層は、通常、前記バインダーを溶剤(メタノールなどのアルコール類など)に溶解し、導電性支持体上に塗布することにより形成することができる。下引き層の厚さは、0.1~5μm、好ましくは0.2~3μm程度であってもよい。

(感光層)

10 感光層は、通常、電荷発生剤及び電荷輸送剤で構成できる。 前記導電性支持体上(又は下引き層上)に形成又は積層される 感光層の形態は、電荷発生機能を有する層(電荷発生層)と電 荷輸送機能を有する層(電荷輸送層)とで構成されたいわゆる 積層型感光層、電荷発生機能及び電荷輸送機能を兼ね備えたい わゆる単層型感光層に大別できる。これらの機能層(単層型感 光層、電荷輸送層、電荷発生層)は、単層であってもよく、複 数(例えば、2~5)の層で構成されていてもよい。

なお、積層型感光層では、表面側に位置する層(例えば、電荷輸送層や電荷発生層)が最表面層を構成してもよく、単層型感光層では、感光層全体が最表面層を構成してもよい。また、機能層(表面側の機能層)が複数の層で構成されている場合、機能層の最も表面側に位置する層が最表面層を構成してもよい。

(積層型感光層)

25 積層型感光層において、電荷発生層と電荷輸送層との積層順序は、特に限定されないが、電荷輸送層上に電荷発生層が積層されていてもよく、電荷発生層上に電荷輸送層が積層されていてもよい。通常、電荷発生層上に電荷輸送層が形成又は積層されていてもよい。このような積層順序では、電荷発生層よりも

電荷輸送層の厚みが通常大きいため、電荷輸送層によりポリシランを含有する最表面層を形成でき、摩耗しても長期間に亘り 高い耐久性が使用するのに適している。

積層型感光層において、電荷発生層は、電荷発生剤単独で構 5 成してもよく、電荷発生剤とバインダー樹脂とで構成されてい てもよい。

電荷発生剤としては、例えば、セレン又はその合金、硫化カドミウムなどの無機系電荷発生剤;フタロシアニン顔料、アゾ顔料、ピスアゾ顔料、トリスアゾ顔料、ピリリウム染料、チオピリリウム染料、キナクリドン顔料、インジゴ顔料、多環キノン顔料、アントアントロン顔料、ピラントロン顔料、シアニン顔料、ベンズイミダゾール顔料などの有機系電荷発生剤が挙げられる。これらの電荷発生剤は、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

15 これらの電荷発生剤のうち好適な化合物としては、フタロシアニン系顔料(無金属フタロシアニン顔料および金属フタロシアニン顔料)が挙げられる。無金属フタロシアニンとしては、例えば、α型ー無金属フタロシアニン、β型ー無金属フタロシアニン、τ2型ー無金属フタロシアニン、τ2型ー無金属フタロシアニンなどが挙げられる。

金属フタロシアニン顔料としては、周期表 4 A 族金属 (チタン、ジルコニウムなど)、周期表 5 A 族金属 (バナジウムなど)、周期表 3 B 族金属 (ガリウム、インジウムなど)、周期表 4 B 族金属 (スズ、シリコンなど) などの遷移金属を含む種々の金属フタロシアニン類が使用できる。金属フタロシアニン顔料としては、オキソチタニルフタロシアニン、バナジルフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン、グロロガリウムフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン、ジクロロスズフタロシアニン、ジヒドロキシシリコンフタロシアニン、ジ

アルコキシシリコンフタロシアニン、ジヒドロキシシリコンフ タロシアニンダイマーなどが例示できる。

オキソチタニルフタロシアニンとしては、 α 型ーオキソチタニルフタロシアニン、 β 型ーオキソチタニルフタロシアニン、 γ 型ーオキソチタニルフタロシアニン、 γ 型ーオキソチタニルフタロシアニン、 γ 型ーオキソチタニルフタロシアニン、 γ 0型ーオキソチタニルフタロシアニン、 γ 1のシアニン、 γ 2のシアニン、 γ 3のです。 γ 4のです。 γ 5のです。 γ 6のです。 γ 6のです。 γ 7のです。 γ 7のでは、 γ

これらのフタロシアニン類は慣用の方法で調製できる。例えば、オキソチタニルフタロシアニンは、例えば、特開平4-189873号公報、特開平5-43813号公報などに記載された方法で製造できる。また、オキソチタニルフタロシアニンは、アシッドペースティングや、ソルトミリングなどの方法により、結晶構造を制御してもよい。

クロロガリウムフタロシアニンは、例えば、特開平5-98 181号公報に記載された方法で製造できる。クロロガリウムフタロシアニンは、自動乳鉢、遊星ミル、振動ミル、CFミル、ローラーミル、サンドミル、ニーダーなどで乾式粉砕するか、乾式粉砕後、溶剤と共にボールミル、乳鉢、サンドミル、ニーダーなどを用いて湿式粉砕処理してもよい。

ヒドロキシガリウムフタロシアニンは、特開平5-263007号公報、特開平5-279591号公報などに記載された方法で得られるクロロガリウムフタロシアニン結晶を、酸もしくはアルカリ性溶液中で加水分解する方法、またはアシッドペースティングする方法などにより調製できる。ヒドロキシガリウムフタロシアニンは、溶剤を用いて、ボールミル、乳鉢、サンドミル、ニーダーなどを用いて湿式粉砕処理を行ったり、溶剤を用いずに乾式粉砕処理を行った後に溶剤処理してもよい。

10

15

これらのフタロシアニン類は、混合やミリングにより混合体として使用してもよく、新たに形成される混晶系としても使用できる。

混晶系としては、例えば、特開平4-371962号公報、特開平5-2278号公報、特開平5-2279号公報などに記載されているオキソチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶や、特開平6-148917号公報、特開平6-145550号公報、特開平6-271786号公報、特開平5-297617号公報などに記載されているオキソチタニルフタロシアニンとクロロインジウムフタロシアニンの混晶などが挙げられる。

他の好適な電荷発生剤の例としては、ビスアゾ顔料、トリス アゾ顔料などのアゾ系顔料が挙げられる。アゾ系顔料のうち、 次の構造式で示される化合物が特に好ましい。

[ビスアゾ化合物]

(式中、R³は低級アルキル基を表す。)

[トリスアゾ化合物]

·なお、ビスアゾ化合物のCp¹、Cp²、およびトリスアゾ化合物のCp¹、Cp²、Cp³は、下記の基を表す。

(式中、R⁴, R⁵, R⁶およびR⁷は、それぞれ、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子または低級アルキル基を表 5 す。)

なお、低級アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル基などの直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-6} アルキル基(特に C_{1-4} アルキル基)が例示できる。ハロゲン原子には、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が含まれる。

電荷発生層に使用できるバインダー樹脂としては、オレフィン系樹脂(ポリエチレンなど)、ビニル系樹脂(ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体など)、スチレン系樹脂(ポリスチレンなど)、(メタ)アクリル系樹脂(ポリメタクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ー(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸ー(メタ)アクリル酸エステルー(メタ)アクリル酸共重合体、ポリアクリルアミドなど)、ポリアミド系樹脂(ポリアミド6、ポリアミド66など)、ポリエステル系樹脂(ポリアミド6、ポリアミド66など)、ポリエステル系樹脂(ポリアミド6、ポリアミド66など)、ポリエステル系樹脂(ポカリアミド6、ポリアミド66など)、ポリエステル系樹脂(ポカリアミド6、ポリアミド66など)、ポリエステル)、ポリカーのポリアルキレンアリレート又はコポリエステル)、ポリカー

10

20

25

ボネート系樹脂(ビスフェノールA型ポリカーボネートなど)、ポリウレタン系樹脂、ポリケトン系樹脂(ポリケトン、ポリビニルケトンなど)、ポリビニルアセタール系樹脂(ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラールなど)、複素環含有樹脂(ポリーNービニルカルバゾールなど)などの熱可塑性樹脂;フェノール樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂(ビスフェノール型エポキシ樹脂など)、エポキシ(メタ)アクリレートなどのビニルエステル系樹脂などの熱硬化性樹脂などが挙げられる。これらのバインダー樹脂は、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

これらのバインダー樹脂のうち、低吸水性の樹脂、例えば、 ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂 (ポリ ビニルブチラールなど)、ポリエステル系樹脂などが好ましい。

前記ポリカーボネート系樹脂としては、例えば、ビスフェノール類とホスゲンとを反応させるホスゲン法、ビスフェノール類と炭酸ジエステルとを反応させるエステル交換法などにより得られるポリカーボネートが使用できる。ビスフェノール類としては、例えば、次のような化合物が例示できる。

ビアレーンジオール類、例えば、ビフェニルー4, 4'ージ オール、ビー2-ナフタレン-1, 1'ージオールなど;

ビス (ヒドロキシアリール) C_{1-6} アルカン類、例えば、ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン (ビスフェノールF)、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン (ビスフェノールAD)、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノールA) など;

アレーン環に、 C_{1-6} アルキル基、 C_{2-6} アルケニル基、 C_{5-8} シクロアルキル基、ハロゲン原子などから選択された少なくとも1つの置換基が置換したビス(ヒドロキシアリール) C_{1-6} アルカン類、例えば、ビス(2ーヒドロキシー3ーtープ

FN-5-XFNフェニル)メタン、ピス(2-EFDキシー3-t-7FN-5-EFNフェニル)メタン、2, 2-EZ (4-EFDキシー3-XFNフェニル)プロパン(ビスフェノール C)、2, 2-EZ (4-EFDキシー3, 5-EZ が 1-EZ ルフェニル)プロパン、1, 1-EZ (1-EZ (1-EZ 1-EZ 1-EZ

15 ビス (ヒドロキシアリール) アルカンのアルカンに置換基が 置換していてもよいビスフェノール類、例えば、1,1ービス (4ーヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン(ビスフェ ノールAP)、ビス (4ーヒドロキシフェニル) ジフェニルメ タン、2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル) ヘキサフルオ 20 ロプロパンなど;

環集合式ビスフェノール類、例えば、1, 4-ビス(1-メ チル-1-(4-ヒドロキシフェニル)エチル)ベンゼン、1, 3-ビス(1-メチル-1-(4-ヒドロキシフェニル)エチル)ベンゼンなど;

縮合多環式炭化水素環を有するビスフェノール類、例えば、6,6'-ジヒドロキシ-3,3,3',3'-テトラメチルー1,1'-スピロビインダン、1,1,3-トリメチルー3ー(4-ヒドロキシフェニル)-インダン-5-オール、6,6'-ジヒドロキシー4,4,4',4'7,7'-ヘキサメ

チル-2, 2'-スピロビクロマンなど;

ケイ素含有ビスフェノール類、例えば、 α , ω ービス [3 - (α) (α

置換基を有していてもよいビス(ヒドロキシアリール) C_4 $_{-10}$ シクロアルカン類、例えば、1 , 1 $_{-10}$ \times 1 \times 1

15 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1 -ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサンなど;

ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホンなどのビス (ヒドロキシアリール) スルホン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホキシド、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルファイド、ビス (4-ヒドロキシフェニル) ケトン、ビス (2-メチル-4-ヒドロキシ

-5-t-ブチルフェニル)スルファイド;

 ベンゾトリアゾールー2-イル)フェノール];

トリエチレングリコールビス [3-(3-t-ブチル-4-t)] とドロキシー5-メチルフェニル)プロピオネート]、3, 9-ビス $[2-\{3-(3-t-ブチル-4-t)\}]$ ーピス $[2-\{3-(3-t-ブチル-4-t)\}]$ ーンメチルフェニル)プロピオニオキシ[3-t] ーンメチルエチル[3-t] ークス [3-t-T] ークス [3-t-T] カン、[3-t-T] カン [3-t-T] カン [3-t-T]

- 10 前記フルオレン骨格を有するビスフェノール類としては、例えば、9,9ービス(4ーヒドロキシフェニル)フルオレンや、9,9ービス(4ーヒドロキシー3ーメチルフェニル)フルオレンなどの9,9ービス(アルキルヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9ービス(4ーヒドロキシー3ーフェニルフェニル)フルオレンなどの9,9ービス(アリールヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9ービス(4ー(2ーヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレンなどの9,9ービス [4-(2ーヒドロキシ(ポリ)アルコキシ)フェニル]フルオレンなどが挙げられる。
- 20 電荷発生剤の割合は、電荷発生剤の種類などに応じて適宜設定することができ、通常、バインダー樹脂100重量部に対して、10~1000重量部程度、好ましくは30~600重量部、さらに好ましくは50~300重量部程度である。

なお、電荷発生層は、必要により、後述する電荷輸送剤を含 25 有していてもよい。

電荷発生層の厚みは、例えば、 $0.01\sim10\mu$ m (例えば、 $0.01\sim5\mu$ m) 程度、好ましくは $0.05\sim2\mu$ m程度であり、通常、 $0.1\sim5\mu$ m程度である。

電荷発生層を形成する方法としては、真空成膜法により電荷

15

20

発生剤の薄膜を形成する方法と、電荷発生剤(必要に応じて、 さらにバインダー樹脂)を含有する塗布液(溶液又は分散液) を塗布する方法とに大別できる。前記真空製膜法としては、真 空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、CV D法、グロー放電分解法、イオンプレーティング法などが挙げ られる。

前記塗布法としては、慣用の方法、例えば、ディップ法、スピンコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、キャスト法、バーコート法、カーテンコート法、ロールコート法、グラビアコート法、ビードコート法などを利用できる。

前記塗布法において、塗布液は、前記電荷発生剤(及び前記バインダー樹脂)を、溶媒に溶解又は分散させて調製できる。前記溶媒としては、特に限定されず、電荷発生層の構成成分に応じて選択でき、慣用の溶媒、例えば、エーテル類(ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなど)、ケトン類(ブタノン、シクロヘキサノンなど)、エステル類(酢酸メチル、酢酸エチルなど)、ハロゲン化炭化水素類(ジクロロメタン、ジクロロエタン、モノクロロベンゼンなど)、炭化水素類(ヘキサン、トルエン、キシレンなど)、水、アルコール類(メタノール、エタノールなど)などが例示できる。

なお、前記塗布液は、電荷発生剤、バインダー樹脂及び溶媒 を混合機 (例えば、ボールミル、アトライター、サンドミルな ど) を用いて分散又は混合することにより調製してもよい。

また、塗布膜(電荷発生層)形成後、乾燥処理を施してもよ 25 い。前記乾燥処理は、常圧下、加圧下、又は減圧下のいずれで 行ってもよく、常温下又は加温下で行ってもよい。

(電荷輸送層)

積層型感光層において、電荷輸送層は、電荷輸送剤単独で構成していてもよいが、通常、電荷輸送剤とバインダー樹脂とで

構成されている。

電荷輸送剤は、正孔輸送剤と電子輸送剤とに大別できる。電荷輸送剤は、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

正孔輸送剤としては、例えば、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、スチリルアントラセン、スチリルピラゾリン、フェニルヒドラゾン類、トリフェニルメタン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、N-フェニルカルバゾール誘導体、スチルベン誘導体、アクリジン誘導体、ベンゾフラン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、チオフェン誘導体などの低分子正孔輸送剤;ポリーN-ビニルカルバゾール、ポリスチリルアントラセン、ポリエステルカーボネート、高分子量(例えば、数平均分子量300以上)のポリシラン(直鎖状ポリシランなど)などの高分子正孔輸送剤が挙げられる。

低分子正孔輸送剤としては、例えば、下記式(A)のジアミン 化合物が好適に使用できる。

$$Ar^{2}-N$$

$$R^{8}$$

$$R^{9}$$

$$R^{9}$$

$$Ar^{3}$$

$$N-Ar^{4}$$

$$Ar^{4}$$

$$Ar^{5}$$

(式中、R⁸およびR⁹は、それぞれ同一又は異なって、水素原 子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、アリール基を表し、Ar¹、Ar²、Ar³およびAr⁴は、それぞれ同一又は異なって、置換していてもよいアリール基を表す。)なお、ハロゲン原子には、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が含まれる。低級アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tーブチル基などの直鎖状又は分岐鎖状C₁₋₆アルキル基(特にC₁₋₄アルキル基)が例示で きる。低級アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、t - ブトキシ基などの直鎖状又は分岐鎖状 C₁₋₆アルコキシ基(特にC₁₋₄アルコキシ基)が例示できる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基(α - ナフチル基、β - ナフチル基)などのC₆₋₁₂アリール基、ビフェニル基(p - ビフェニル基など)が例示できる。R⁸およびR⁹で表されるアリール基はフェニル基である場合が多く、Ar¹、Ar²、Ar³およびAr⁴で表されるアリール基は、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基などであってもよい。アリール基の10 置換基としては、前記ハロゲン原子、前記低級アルキル基、前記低級アルコキシ基などが例示できる。

これらのジアミン化合物のうち、下記式(A-1)、(A-2)、(A-3)で表されるジアミン化合物が好ましい。

さらに、特公昭 5 5 - 4 2 3 8 0 号公報、特開昭 6 0 - 3 4 0 9 9 9 号公報、特開昭 6 1 - 2 3 1 5 4 号公報などに記載されている下記式(J)で示されるヒドラゾン化合物、米国特許第 3 8 7 3 3 1 2 号明細書などに記載されている下記式(K)で示されるジスチリル系化合物、その他、トリフェニルメタン誘導体、N, N-ジフェニル-N-ビフェニルアミン誘導体、20 N, N-ジフェニル-N-ターフェニルアミン誘導体などのト

10

15

リアリールアミン誘導体、特開平11-288110号公報に記載の1-(pーアミノフェニル)-1,4,4-トリフェニルブタジエン誘導体、その他のテトラフェニルブタジエン系化合物、α-フェニルスチルベン誘導体、特開平7-173112号公報に記載されているビスブタジエニルトリフェニルアミン誘導体なども挙げられる。なお、使用できる低分子正孔輸送剤はこれらの化合物に限定されるものではない。

$$\begin{array}{c|c}
R^{10} & R^{14} \\
R^{11} & CH = N - N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R^{12} & (J) \\
R^{13} & (J)$$

(式中、R¹⁰およびR¹¹は、それぞれ同一又は異なって、置換基を有してもよい低級アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基を表し、R¹²およびR¹³は、それぞれ同一又は異なって、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を表し、R¹²とR¹³とはそれぞれ結合して環を形成してもよい。R¹⁴は水素原子、置換基を有してもよい低級アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよい低級アルコキシ基、はハロゲン原子を表す。R¹⁴とR¹⁰又はR¹¹とはそれぞれ結合して環を形成してもよい。)

$$R^{15}$$
 $N-Ar^5-CH=CH-Ar^6-CH=CH-Ar^7-N$
 R^{17}
 R^{18}
(K)

20 (式中、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷およびR¹⁸は、それぞれ同一又は 異なって、低級アルキル基、置換基を有してもよいアリール基 を表し、Ar⁵およびAr⁷は、それぞれ同一又は異なって、低 級アルキル基、低級アルコキシ基、アリールオキシ基およびハ ロゲン原子から選ばれる 1 以上の基を置換していてもよいフェニル基を表す。 A r 6 は、 A r 7 と同様の置換基を有してもよい単環式又は多環式 C_{4-14} 炭化水素環(例えば、ベンゼン環などの芳香族炭化水素環)、または A r 5 および A r 7 と同様の置換基を有してもよいヘテロ環を表す。)

低級アルキル基、低級アルコキシ基、アリール基としては、 前記と同様の基が例示できる。アラルキル基としては、ベンジ ル基などの C ₆₋₁₀ アリール C ₁₋₄ アルキル基などが例示でき る。アリールオキシ基としては、フェノキシ基などの С 6-10 アリールオキシ基などが例示できる。複素環基 (又は複素環) 10 としては、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選択された少 なくとも1つのヘテロ原子を環の構成原子として含む5又は 6 員複素環基 (又は複素環)、この5又は6員複素環とアレー ン環(ベンゼン環など)とが縮合した縮合複素環基(又は縮合 複素環)が例示できる。置換基としては、例えば、ハロゲン原 15 子、C₁₋₄アルキル基、ヒドロキシル基、C₁₋₄アルコキシ基、 カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基などが例 示できる。 R 10 と R 11 との結合、 R 12 と R 13 との結合、 R 1 4 と R^{10} 又は R^{11} との結合により形成される環は、 $3\sim10$ 員 環であってもよい。 20

電子輸送剤としては、例えば、シッフ塩基化合物(クロロアニル、プロモアニルなどのハロゲン含有シッフ塩基など)、シアノ基含有化合物(テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタンなど)、ニトロ基含有化合物(2,4,7-トリニトロー9ーフルオレノンなどのフルオレノン化合物;2,4,5,7-テトラニトロキサントン、2,4,8-トリニトロチオキサントンなどのチオキサントン化合物;2,6,8-トリニトロー4H-インデノ[1,2-b]チオフェン-4-オン、1,3,

15

20

7-トリニトロジベンゾチオフェン-5,5-ジオキサイドなどのチオフェン化合物など)などが挙げられる。

電荷輸送層のバインダー樹脂としては、前記電荷発生層の項で例示のバインダー樹脂などが使用できる。なお、電荷輸送層は電荷発生層上に形成されることが多いため、前記例示の樹脂のうち、機械的強度や化学的安定性が高く、かつ透明性の高い樹脂、例えば、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂(特に、ポリカーボネート系樹脂)などをバインダー樹脂として使用するのが好ましい。

10 電荷輸送剤の割合は、適宜選択でき、例えば、バインダー樹脂100重量部に対して、10~300重量部、好ましくは20~200重量部、さらに好ましくは30~150重量部程度である。

電荷輸送層の厚みは、 $3\sim100\mu$ m、好ましくは $5\sim50\mu$ m、さらに好ましくは $8\sim30\mu$ m程度である。また、電荷輸送層が、複数の層で形成されている場合、その最表面側の層(又は電子写真感光体の最表面層)の厚みは、例えば、 $0.3\sim50\mu$ m、好ましくは $0.5\sim30\mu$ m、さらに好ましくは $1\sim20\mu$ m程度であってもよい。なお、電荷輸送層の厚みは、前記電荷発生層の厚みより大きくてもよい。

電荷輸送層は、前記電荷発生層の項に記載の塗布法と同様の方法により膜形成できる。

(単層型感光層)

単層型感光層は、電荷発生剤と電荷輸送剤とバインダー樹脂 25 を同一層に含有している。なお、これらの構成成分としては、 それぞれ、前記例示の電荷発生剤、電荷輸送剤及びバインダー 樹脂を使用できる。

単層型感光層において、電荷発生剤の割合は、バインダー樹脂100重量部に対して、1~60重量部、好ましくは2~5

0重量部、さらに好ましくは $3\sim40$ 重量部程度である。また、電荷輸送剤の割合は、バインダー樹脂100重量部に対して、 $30\sim150$ 重量部、好ましくは $30\sim120$ 重量部、さらに好ましくは $30\sim100$ 重量部程度であってもよい。

5 単層型の感光層の厚みは、通常、 $3\sim100\mu$ m程度、好ましくは $5\sim50\mu$ m程度、さらに好ましくは $8\sim30\mu$ m程度である。また、単層型感光層が、複数の層で形成されている場合、その最表面側の層(又は電子写真感光体の最表面層)の厚みは、例えば、 $0.3\sim50\mu$ m、好ましくは $0.5\sim30\mu$ m、さらに好ましくは $1\sim20\mu$ m程度であってもよい。

単層型感光層は、電荷発生剤と電荷輸送剤とバインダー樹脂とで構成された塗布液を使用し、前記電荷発生層の項に記載の塗布法と同様の方法により膜形成できる。

なお、感光層(単層型感光層、電荷発生層又は電荷輸送層)は、成膜性、可塑性、塗布性、耐久性などを向上させるために、種々の添加剤、例えば、可塑剤(ビフェニル系化合物、m-ターフェニル、m-ジ- t -ブチルフェニル、ジブチルフタレートなど)、安定化剤(酸化防止剤、紫外線吸収剤など)、レベリング剤、潤滑剤(シリコーンオイル、グラフト型シリコーンポリマー、フルオロカーボン類などの表面潤滑剤)、電位安定剤(ジシアノビニル化合物、カルバゾール誘導体など)、光安定剤(ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)セバケートなどのヒンダードアミン系光安定剤など)などを含有していてもよい。

25 (表面保護層)

本発明の電子写真感光体では、単層型、積層型に拘わらず、 感光層(積層型感光層においては、電荷発生層又は電荷輸送層) 上に、表面を保護するための表面保護層を有していてもよい。 表面保護層は、単層であってもよく、複数(例えば、2~5)

20

25

の層で構成されていてもよい。なお、表面保護層全体が最表面層を形成してもよく、表面保護層が複数の層で構成されている場合、この最表面側の層が最表面層であってもよい。

表面保護層は、バインダー樹脂(前記例示のバインダー樹脂 など)、熱硬化性樹脂(又は光硬化性樹脂)、ヒドロキシル基、 複数の加水分解性基(アルコキシ基など)などを有する多官能 性有機ケイ素化合物の加水分解縮合物などの結着剤(又は結着 剤組成物)で構成できる。また、表面保護層は、導電性や硬度を付与するための金属酸化物(酸化スズ、酸化インジウム、インジウムスズ酸化物(ITO)、酸化チタン)などの導電性粉体(又はその混合物)、電荷輸送剤(前記例示の電荷輸送剤など)を含んでいてもよく、ポリテトラフルオロエチレン粒子などの潤滑剤を含んでいてもよい。

表面保護層の厚みは、画像の低下を極力抑制できる範囲で選択でき、例えば、 $0.01\sim10\mu$ m(例えば、 $0.01\sim5\mu$ m)程度、好ましくは $0.05\sim2\mu$ m程度であり、通常、 $0.1\sim5\mu$ m程度である。

表面保護層は、前記電荷発生層の項に記載の塗布法と同様の 方法により塗布したのち、乾燥又は硬化させることにより膜形 成できる。

なお、電子写真感光体において、前記塗布法により層(単層型感光層、電荷輸送層など)形成する場合、使用する溶媒の種類は特に制限されないが、被塗布層又は下層(又は下層を構成するバインダー樹脂)を著しく浸食又は溶解させない溶媒を使用するのが好ましい。

前述のように、本発明の電子写真感光体は、少なくとも最表面層がポリシランを含有する。前記最表面層において、ポリシランの濃度は均一であってもよく、ポリシランに濃度勾配をもたせて含有させてもよく、例えば、表面側から段階的又は連続

10

15

的にポリシラン濃度が減少する濃度勾配を有していてもよい。 ポリシランの含有形態は、特に限定されないが、例えば、図 1 ~3などの含有形態が例示できる。

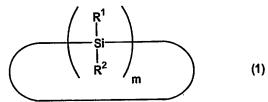
図1はポリシランの含有形態の一例を示すための感光体の 概略断面図である。この例では、導電性支持体1の上に形成さ れた単層型感光層2にポリシランが均一に含有されている。

図2はポリシランの含有形態の他の例を示すための感光体の概略断面図である。この例では、導電性支持体1の上に、電荷発生層3及び電荷輸送層4が形成されており、この電荷輸送層4には、ポリシランが均一に含有されている。

図3はポリシランの含有形態の別の例を示すための感光体の概略断面図である。この例では、導電性支持体1の上に、電荷発生層3及び電荷輸送層4が形成されており、前記電荷輸送層4は、ポリシランを含有しない層4aと、ポリシランを均一に含有している最表面層4bとで構成されている。

(ポリシラン)

ポリシランは、Si-Si結合を有する環状、直鎖状、分岐 鎖状又は網目状の化合物であってもよいが、通常、式(1)で 表される環状ポリシランを使用できる。



前記式(1)において、R¹及びR²で表される置換基としては、水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、シリル基などが例示できる。置換基は、通常、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基

、アリール基、アラルキル基などの炭化水素基である場合が多い。また、水素原子やヒドロキシル基、アルコキシ基、シリル 基は、末端基に置換している場合が多い。

アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル、ペンチルなどの直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-14} アルキル基(好ましくは C_{1-10} アルキル基、さらに好ましくは C_{1-6} アルキル基)が挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、t-ブトキシ、ペンチルオキシなどの直鎖状又は分10 岐鎖状 C_{1-14} アルコキシ基(好ましくは C_{1-10} アルコキシ基、さらに好ましくは C_{1-6} アルコキシ基)が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル、アリル、ブテニル、ペンテニルなどの C_{2-14} アルケニル基(好ましくは C_{2-10} アルケニル基、さらに好ましくは C_{2-6} アルケニル基)が挙げられる。

15 シクロアルキル基としては、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシルなどの C_{5-14} シクロアルキル基(好ましくは C_{5-8} シクロアルキル基)が挙げられる。シクロアルキルオキシ基としては、シクロペンチルオキシ、シクロヘキシルオキシなどの C_{5-14} シクロアルキルオキシ基(好ましくは C_{5-10} シクロアルキルオキシ基、さらに好ましくは C_{5-8} シクロアルキルオキシ基)が挙げられる。シクロアルケニル基としては、シクロペンテニル、シクロヘキセニルなどの C_{5-14} シクロアルケニル基(好ましくは C_{5-10} シクロアルケニル基、さらに好ましくは C_{5-10} シクロアルケニル基、さらに好ましくは C_{5-8} シクロアルケニル基)が挙げられる。

アリール基としては、フェニル、メチルフェニル(トリル)、ジメチルフェニル(キシリル)、ナフチルなどの C_{6-20} アリール基(好ましくは C_{6-15} アリール基、さらに好ましくは C_{6-12} アリール基)が挙げられる。アリールオキシ基としては、

15

フェノキシ、ナフチルオキシなどの C_{6-20} アリールオキシ基 (好ましくは C_{6-15} アリールオキシ基、さらに好ましくは C_{6-12} アリールオキシ基)が挙げられる。アラルキル基としては、ベンジル、フェネチル、フェニルプロピルなどの C_{6-20} アリールー C_{1-4} アルキル基(好ましくは C_{6-10} アリールー C_{1-2} アルキル基)が挙げられる。アラルキルオキシ基としては、ベンジルオキシ、フェネチルオキシ、フェニルプロピルオキシ等の C_{6-20} アリールー C_{1-4} アルキルオキシ基(好ましくは C_{6-10} アリールー C_{1-2} アルキルオキシ基)が挙げられる。

10 シリル基としては、シリル基、ジシラニル基、トリシラニル 基などの Si_{1-10} シリル基(好ましくは Si_{1-6} シリル基) が挙げられる。

また、R¹及びR²が、前記有機置換基又はシリル基である場合には、その水素原子の少なくとも1つが、アルキル基、アリール基、アルコキシ基などの官能基により置換されていてもよい。このような官能基としては前記と同様の基が挙げられる。

これらの置換基のうち、アルキル基(例えば、メチル基などの C_{1-4} アルキル基)、アリール基(例えば、フェニル基などの C_{6-20} アリール基)などが汎用される。

20 前記式(1)において、 R^1 及び R^2 の少なくとも一方がアリール基 [特に C_{6-20} アリール基(例えば、フェニル基)] であるのが好ましい。このようなポリシランとしては、例えば、 R^1 がアリール基、 R^2 がアルキル基である環状ポリシラン(特に、環状ポリフェニルメチルシランなどの環状ポリ C_{6-20} アリールー C_{1-4} アルキルシラン)や、 R^1 及び R^2 がアリール基である環状ポリシラン(特に、環状ポリジフェニルシランなどの環状ポリシラン(特に、環状ポリジフェニルシランなどの環状ポリジ C_{6-20} アリールシラン)などが挙げられる。

前記環状ポリシランの環の員数mは4以上の整数であるが、 通常、4~12程度であり、好ましくは4~10(例えば、4

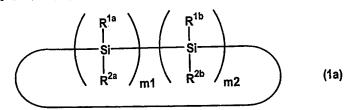
10

15

20

 ~ 8)、さらに好ましくは $5 \sim 10$ (例えば、 $5 \sim 8$) 程度である。通常、m = 5 程度であってもよい。

環状ポリシランはコポリシラン(シラン系コポリマー)であってもよい。このような環状コポリシランは、例えば、下記式(1a)で表される。



(式中、R¹^a及びR²^aは置換基を有していてもよいアリール基を示し、R¹^b及びR²^bは、同一又は異なって、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を示す。ただし、R¹^b及びR²^bが共に置換基を有していてもよいアリ

ール基であることはない。m1は1以上の整数、m2は0又は 1以上の整数を示し、m1+m2は4以上の整数を示す)

 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{1b} 及び R^{2b} で表されるアリール基としては、前記 R^{1} 及び R^{2} と同様の C_{6-20} アリール基(例えば、 C_{6-1} $_{6}$ アリール基、好ましくは C_{6-12} アリール基、特に C_{6-10} アリール基)が挙げられる。前記 アリール基の置換基としては、アルキル基(メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、 t- ブチル基などの直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-10} アルキル基)、ヒドロキシル基、アルコキシ基(メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、 t- ブトキシ基などの直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-10} アルコキシ基)、カルボキシ基、直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-10} アルコキシーカルボニル基、直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-10} アルコキシーカルボニル基、直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-10} アルコキシーカルボニル基、直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-10} アルコキシーカルボニル基、直鎖状又は分

又は分岐鎖状 C₁₋₆アルコキシーカルボニル基、直鎖状又は分 岐鎖状 C₁₋₆アルキルーカルボニル基などが例示できる。好ま しいアリール基の置換基は、直鎖状又は分岐鎖アルキル基(好 ましくは C₁₋₆アルキル基、特に C₁₋₄アルキル基)又は直鎖

10

15

20

状又は分岐鎖アルコキシ基(好ましくは C_{1-6} アルコキシ基、特に C_{1-4} アルコキシ基)である。アリール基に対して置換基の数は特に制限されないが、通常、 $1\sim3$ 程度の範囲から選択できる。好ましいアリール基は、 C_{6-10} アリール基 [フェニル基、 C_{1-4} アルキルフェニル基(トリル基、キシリル基など)など」であり、通常、フェニル基である。

R¹b及びR²bで表されるアルキル基としては、前記R¹及び R²と同様の直鎖状又は分岐鎖状C₁₋₁₄アルキル基(例えば、 C_{1-10} アルキル基、好ましくは C_{1-6} アルキル基、特に C_{1-6} 4アルキル基)が挙げられる。シクロアルキル基としては、前 記R¹及びR²と同様のC₅₋₁₄シクロアルキル基(例えば、C 5-10シクロアルキル基、好ましくは C 5-8シクロアルキル基) が挙げられる。アルキル基の置換基としては、ヒドロキシル基、 直鎖状又は分岐鎖状 С 1-4 アルコキシ基、 С 5-8 シクロアルキ ル基、C₆₋₁₀アリール基、カルボキシル基、C₁₋₆アルコキ シカルボニル基、 C₁₋₄アルキル-カルボニル基、 C₆₋₁₀ア リール-カルボニル基などが例示できる。シクロアルキル基の 置換基としては、アルキル基の置換基に加えて、直鎖状又は分 岐鎖状 C₁₋₄アルキル基などが例示できる。置換基の数は特に 制限されないが、通常、1~3程度の範囲から選択できる。好 ましい R 1 b 及び R 2 b は、 C 1-4 アルキル基 (メチル基など)、 C_{5-8} シクロアルキル基 (シクロヘキシル基など)、 C_{6-10} ア リール基(フェニル基など)又はС1-4アルキルС6-10アリ ール基(トリル基、キシリル基など)である。

25 なお、環状コポリシランにおいて、 R^{1b} 及び R^{2b} は、置換基を有していてもよいアリール基でない限り、種々の組合せが可能であり、例えば、(1)アルキル基(例えば、直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-4} アルキル基)とアルキル基(例えば、直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-4} アルキル基)との組合せ、(2)アルギル基

20

(例えば、直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-4} アルキル基)とアリール基(例えば、フェニル基などの C_{6-10} アリール基)との組合せ、(3) アルキル基(例えば、直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-4} アルキル基)とシクロアルキル基(例えば、シクロヘキシル基などの C_{5-8} シクロアルキル基)との組合せ、又は(4)アリール基(例えば、フェニル基などの C_{6-10} アリール基)とシクロアルキル基(例えば、シクロヘキシル基などの C_{5-8} シクロアルキル基)との組合せであってもよい。好ましい R^{1b} 及び R^{2b} の組合せは、前記組合せ(2)又は(3)である。

m 1 は 1 以上の整数 (例えば、1 ~ 1 0、好ましくは 1 ~ 8、特に 1 ~ 6 程度)、m 2 は 0 又は 1 以上の整数 (例えば、0~10、好ましくは0~8、特に0~6 程度)である。また、m 1+m 2 は、4 以上の整数 (例えば、4~12、好ましくは4~10、さらに好ましくは5~10程度)であり、通常、4~158 (例えば、5~8)程度、特に5 程度であってもよい。

ポリシランの分子量は、数平均分子量で $200\sim5000$ 、好ましくは $400\sim3000$ 、さらに好ましくは $500\sim2000$ (例えば、 $600\sim1500$)程度である。このようなポリシランは樹脂に対する分散性や相溶性が高くなる傾向がある。重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn) との比は、 $Mw/Mn=1\sim2$ 、好ましくは1.1~1.5程度であってもよい。

さらに、ポリシランは、環状ポリシランの単一化合物である必要はなく、環状ポリシランを含むポリシラン混合物であってもよい。ポリシラン混合物は、前記環状ポリシランの混合物(例えば、員数の異なる同種の環状ポリシランの混合物、異種の環状ポリシランの混合物)であってもよく、環状ポリシランと鎖状ポリシラン(直鎖状又は分岐鎖状ポリシラン)との混合物であってもよい。例えば、ポリシランとして、環状ジフェニルポリシランと、環状のジフェニルシランーメチルフェニルシラン

共重合体とを併用してもよい。環状ホモポリシランとしては、式 (1) において、 R^1 及び R^2 がアリール基(例えば、フェニル基などの C_{6-10} アリール基など)であるジアリールポリシラン(ジフェニルポリシランなど)、 R^1 がアルキル基(例えば、

- 5 直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-4} アルキル基など)及び R^2 がアリール基(例えば、フェニル基などの C_{6-10} アリール基など)であるアルキルーアリールポリシラン、 R^1 がアルキル基(例えば、直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-4} アルキル基など)及び R^2 がシクロアルキル基(例えば、シクロヘキシル基などの C_{5-8} シク
- 10 ロアルキル基など)であるアルキルーシクロアルキルポリシラン、R 1 及びR 2 がアルキル基であるジアルキルポリシラン、R 1 及びR 2 がシクロアルキル基(例えば、シクロヘキシル基などのC $_{5-8}$ シクロアルキル基など)であるジシクロアルキルポリシランなどが例示できる。環状コポリシランとしては、ジC $_6$
- 15 $_{-10}$ アリールシリルー(C_{1-4} アルキルー C_{6-10} アリール)シリル共重合体、ジ C_{6-10} アリールシリルー(C_{1-4} アルキルー C_{6-8} シクロアルキル)シリル共重合体などが例示できる。式(1)又は式(1a)で表される環状ポリシラン(環状コ又はホモポリシラン)の含有量は、ポリシラン混合物全体に対して、
- 20 例えば、40重量%以上(例えば、40~100重量%)、好ましくは 50重量%以上(例えば、50~100重量%)、さらに好ましくは60 重量%以上(例えば、60~100重量%)である。

さらに、ポリシラン混合物全体に対して5量体の環状ポリシラン (ホモ又はコポリシラン) の割合は、例えば、20重量%以 上 (例えば、20~100重量%)、好ましくは30重量%以上(例えば、30~90重量%)、さらに好ましくは40重量%以上(例えば、40~90重量%) である。

(ポリシランの製造方法)

前記ポリシランは、種々の公知な方法を用いて調製できる。

10

15

これらのポリシランを製造するには、例えば、特定の構造単位を有するケイ素含有モノマーを原料として、マグネシウムを還元剤としてハロシラン類を脱ハロゲン縮重合させる方法 (「マグネシウム還元法」、W098/29476号公報など)、アルカリ金属の存在下でハロシラン類を脱ハロゲン縮重合させる方法 (「キッピング法」、J. Am. Chem. Soc., 110, 124(1988)、Macromolecules, 23, 3423(1990)など)、電極還元によりハロシラン類を脱ハロゲン縮重合させる方法 (J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1161(1990)、J. Chem. Soc., Chem. Commun. 897(1992)など)、金属触媒の存在下にヒドラジン類を脱水素縮重合させる方法 (特開平4-334551号公報など)、ピフェニルなどで架橋されたジシレンのアニオン重合による方法 (Macromolecules, 23, 4494(1990)など)、環状シラン類の開環重合による方法などの方法が挙げられる。

これらの製造方法のうち、得られるポリシランの純度や分子量分布、樹脂との相溶性が優れる点、ナトリウムや塩素含有量が少ない点や、製造コストや安全性などの工業性の点から、マグネシウム還元法が最も好ましい。なお、得られたポリシランに水を添加してシラノール基を生成させてもよい。

なお、環状ポリシランは、例えば、直鎖状ポリシランの合成 20 過程で一部を環化させることにより得てもよい。また、環状ポリシランは、前記ポリシランの分子内環化反応、例えば、ポリシランの未端同士が自己縮合する分子内縮合反応による方法などにより得てもよい。前記分子内縮合反応としては、例えば、分子内脱水素反応、分子内脱ハロゲン反応、分子内脱ハロゲン 25 化水素反応、分子内脱水反応などが挙げられる。

より詳細には、環状ポリシランは、少なくともジハロシランと、必要によりトリハロシラン、テトラハロシラン及びモノハロシランから選択された少なくとも一種のハロシランとを反応させることにより得ることができる。ハロシランのハロゲン

原子には、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素原子が含まれ、臭素原子又は塩素原子(特に塩素原子)が好ましい。

ジハロシランとしては、R¹及びR²がアリール基である化合 物、例えば、ジアリールジハロシラン(ジフェニルジハロシラ ンなどの C 6-10 アリールジハロシラン、ジトリルジハロシラ ンなどのジ(C_{1-6} アルキル C_{6-10} アリール)ジハロシラン、 フェニルトリルジハロシランなどのC 6-10 アリールーC 1-6 アルキル C 6-10 アリールジハロシラン、ジメトキシフェニル ジハロシランなどのジ (C₁₋₆アルコキシC₆₋₁₀アリール) ジハロシランなど; R¹及びR²がアルキル基である化合物、例 10 えば、ジアルキルジハロシラン(ジメチルジハロシランなどの ジC₁₋₄アルキルジハロシランなど); R¹がアルキル基であり、 R²がシクロアルキル基である化合物、例えば、アルキルーシ クロアルキルジハロシラン(メチルシクロヘキシルジハロシラ ンなどの C₁₋₄アルキルー C₅₋₈シクロアルキルジハロシラン 15 など); R¹がアルキル基であり、R²がアリール基である化合 物、例えば、アルキル-アリールジハロシラン(メチルフェニ ルジハロシラン、メチルトリルジハロシランなどのC1-4アル キルー C ₆₋₁₀ アリールジハロシラン) などが例示できる。好 ましいジハロシランとしては、ジアリールジハロシラン(例え 20 ば、ジフェニルジハロシラン、ジトリルジハロシランなど)、 アルキル-アリールジハロシラン(例えば、メチルフェニルジ ハロシラン、メチルトリルジハロシランなど)、アルキルーシ クロアルキルジハロシラン(例えば、メチルシクロヘキシルジ ハロシランなど)が例示できる。 25

前記トリハロシランとしては、 C_{1-6} アルキルトリハロシラン (メチルトリクロロシランなど)、 C_{6-10} シクロアルキルトリハロシラン (シクロヘキシルトリハロシランなど)、 C_{6-10} アリールトリハロシラン (フェニルトリクロロシラン、トリル

ジクロロシランなど)などが例示できる。モノハロシランとしては、例えば、トリ C_{1-6} アルキルハロシラン、トリ C_{5-10} シクロアルキルハロシラン、トリ C_{6-12} アリールハロシラン、モノ C_{1-6} アルキルジ C_{5-10} シクロアルキルハロシラン、モノ C_{1-6} アルキルジ C_{6-12} アリールハロシラン、ジ C_{1-6} アルキルモノ C_{5-10} シクロアルキルハロシラン、ジ C_{1-6} アルキルモノ C_{6-12} アリールハロシラン、ジ C_{1-6} アルキルモノ C_{6-12} アリールハロシランなどが例示できる。

これらのハロシランはそれぞれ単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのハロシランのうち、少なくともジハロシランを用いる場合が多く、ジハロシランとトリハロシランとを前者/後者=100/0~40/60(モル比)、好ましくは100/0~50/50(モル比)程度の割合で組み合わせて用いてもよい。また、ジハロシランのうち、ジアリールジハロシランと、他のジハロシラン(アルキルーアリールジハロシラン、アルキルーシクロアルキルジハロシランなど)とを、前者/後者=100/0~40/60(モル比)、好ましくは100/0~50/50(モル比)程度の割合で組み合わせて用いてもよい。

ハロシランの反応は、通常、反応に不活性な溶媒(非プロトン性溶媒)の存在下で行われる。溶媒としては、例えば、エーテル類、カーボネート類、ニトリル類、アミド類、スルホキシド類、ハロゲン化炭化水素類、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類などが挙げられ、これらの溶媒は混合溶媒として使用してもよい。

反応は、通常、マグネシウム金属成分の存在下で行われる。 マグネシウム金属成分は、マグネシウム金属単体又はマグネシウム系合金(例えば、アルミニウム、亜鉛、希土類元素などを含む合金)、前記マグネシウム金属又は合金を含む混合物などであってもよい。

マグネシウム金属成分の形状は、粉粒状(粉体、粒状体など)、

10

15

20

リポン状体、切削片状体、塊状体、棒状体、平板などが例示さ れ、特に表面積の大きい形状(粉体、粒状体、リボン状体、切 削片状体など)であるのが好ましい。マグネシウム金属成分が 粉粒状の場合、平均粒径は、1~10000μm、好ましくは 10~5000 μ m、さらに好ましくは $20\sim1000\,\mu$ m程度である。

マグネシウム金属成分の使用量は、通常、ハロシランのハロ ゲンに対して、マグネシウム換算で、1~20 当量、好ましくは 1.1~14 当量、さらに好ましくは 1.2~10 当量(例えば、1.2~5 当量)程度である。また、マグネシウム金属成分の使用量(モ ル) は、通常、ハロシランに対してマグネシウムとして 1~20 倍であり、好ましくは 1.1~14 倍であり、より好ましくは 1.2~ 10倍(例えば、1.2~5倍)程度である。

反応は、少なくとも前記マグネシウム金属成分の存在下で行 えばよいが、ハロシランの重合を促進するため、リチウム化合 物及び金属ハロゲン化物から選択された少なくとも一種の共 存下、特にリチウム化合物及び金属ハロゲン化物の双方の共存 下で行うのが有利である。

リチウム化合物としては、ハロゲン化リチウム(塩化リチウ ム、臭化リチウム、ヨウ化リチウムなど)、無機酸塩 (硝酸リ チウム、炭酸リチウム、炭酸水素リチウム、硫酸リチウム、過 塩素酸リチウム、リン酸リチウムなど)などが使用できる。好 ましいリチウム化合物はハロゲン化リチウム(特に塩化リチウ ム)である。リチウム化合物の割合は、ハロシランの総量 100 重量部に対して、0.1~200重量部、好ましくは1~150重量部、 さらに好ましくは $5\sim100$ 重量部 (例えば、 $5\sim75$ 重量部)程度 25 であり、通常、10~80重量部程度である。

金属ハロゲン化物としては、多価金属ハロゲン化物、例えば、 遷移金属(例えば、サマリウムなどの周期表3A族元素、チタ ンなどの周期表4A族元素、バナジウムなどの周期表5A族元 素、鉄、ニッケル、コバルト、パラジウムなどの周期表 8 族元素、銅などの周期表 1 B 族元素、亜鉛などの周期表 2 B 族元素など)、周期表 3 B 族金属(アルミニウムなど)、周期表 4 B 族金属(スズなど)などの金属のハロゲン化物(塩化物、臭化物又はヨウ化物など)が挙げられる。金属ハロゲン化物を構成する前記金属の価数は、好ましくは 2~4 価、特に 2 又は 3 価である。金属ハロゲン化物の割合は、前記ハロシランの総量 100重量部に対して、0.1~50重量部、好ましくは 1~30重量部、さらに好ましくは 2~20重量部程度である。

10 反応は、密閉可能な反応容器に、反応成分、マグネシウム金属成分、及び必要に応じてリチウム化合物及び/又は金属ハロゲン化物を溶媒とともに収容し、攪拌しつつ行うことができる。反応容器内は、乾燥雰囲気であればよいが、乾燥した不活性ガス(例えば、窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス)雰囲気が好ましい。反応温度は、通常、-20℃から使用する溶媒の沸点までの温度範囲内であり、好ましくは 0~80℃、さらに好ましくは 20~70℃程度である。生成したポリシランは慣用の方法、例えば、良溶媒と貧溶媒を用いる再沈法、抽出法などの方法で精製してもよい。

20 このようなポリシランは、樹脂(例えば、ポリカーボネート 系樹脂)との親和性や相溶性が高く、少量の添加であっても、 樹脂に高い撥水性及び潤滑性(滑性)を付与できる。また、樹脂に対する分散性が高く、例えば、塗膜においても、偏析する ことなく厚み方向(深さ方向)に均一に分散できる。このため、 感光層の少なくとも最表面層にポリシランを添加すると、摩擦 や摺動により最表面層部が磨耗しても、ブリードアウトすることなく、感光層の潤滑性やクリーニング性を高いレベルで維持 することができる。また、感光層(特に、樹脂バインダーを含む感光層)の透明性が高いため、電子写真感光体において、高

10

15

精細な画像を実現でき、印字がぼけるなどの精細性の低下を招くことなく、長期にわたり、高品質及び高精度の画像特性を維持できる。さらに、ポリシランの添加量が少量であるため、感光体(特に感光層)の機械的強度を低下させないばかりか、少量のポリシランの添加により、かえって感光体の機械的強度を向上又は改善できる。

(ポリシランの割合)

体)が有利である。

ポリシランは、電子写真感光体の少なくとも最表面層が含有 していればよい。本発明では、ポリシランの含有量が少量であ っても、高い潤滑性やクリーニング性が得られる。

なお、本発明の感光体では、感光層(又は感光層の最表面層) に少量のポリシランを添加することにより、感光体(又は感光 層)の機械的特性を改善又は向上できると共に、耐摩耗性を著 しく向上できるので、必ずしも表面保護層を設ける必要はない。

ポリシランの含有割合は、撥水性又は潤滑性、透明性を低下させない範囲で選択でき、最表面層の構成成分全体に対して0.01~10重量%、好ましくは0.05~5重量%、さらに好ましくは0.08~3重量% (例えば、0.1~2重量%)程度であってもよい。ポリシランの割合は、最表面層の構成成分全体に対して、

20 0.01~5重量%程度である場合が多く、0.01~3重量%(例えば、0.1~1.5重量%、特に0.25~1.5重量%)程度であっても、感光層の特性を大きく向上できる。ポリシランの使用量を低減するためには、少なくともジアリールシラン単位を有する環状のホモ又はコポリシラン(例えば、ジアリールポリシラン、ジアリールジハロシランナ重合

なお、最表面層がバインダー樹脂を含む場合、ポリシランの割合は、例えば、バインダー樹脂100重量部に対して、0.01~15重量部 (例えば、0.02~10重量部)、好ましくは0.05~8重

15

20

25

量部、さらに好ましくは $0.1\sim5$ 重量部(例えば、 $0.1\sim3$ 重量部)程度であってもよい。

また、最表面層が、電荷輸送剤及び/又は電荷発生剤(特に電荷輸送剤)を含有する場合、ポリシランの割合が、電荷輸送剤又は電荷発生剤100重量部に対して、0.01~20重量部、好ましくは0.05~15重量部、さらに好ましくは0.1~10重量部(例えば、0.1~5重量部)程度であってもよい。

ポリシランを含有させる方法は、特に限定されず、種々の方法を利用できる。例えば、塗布液を塗布して最表面層を形成する場合には、この塗布液の調製において、他の成分(バインダー樹脂、電荷輸送剤、電荷発生剤、結着剤など)とともに溶媒に添加してもよく、バインダー樹脂ペレットの調製においてあらかじめポリシランを溶融混練して含有させてもよい。

前記ポリシランを含む組成物は、帯電特性、感光特性などを損なうことなく、感光層の耐摩耗性、耐久性などを大きく向上させる。そのため、本発明は、感光層を構成する最表面層又は感光層の表面保護層の構成成分と、環状ポリシランとを含む電子写真感光体組成物も包含する。この組成物は、例えば、前記単層構造の感光層、電荷発生層、電荷輸送層や表面保護層を構成する成分を混合することにより調製でき、前記組成物は、有機溶媒を含む塗布液又はコーティング組成物であってもよい。前記組成物は、通常、感光層の構造などに応じて、電荷発生剤及び電荷輸送剤から選択された少なくとも一種と、バインダー(例えば、ポリカーボネート系樹脂)と、環状ポリシランとを含んでいる。

また、本発明の電子写真感光体は、少なくとも感光層を導電性支持体上に形成することにより製造でき、少なくとも最表面層 (例えば、電荷輸送層など) にポリシランを含有させればよい。感光層を導電性支持体上に形成する方法は、特に限定され

ないが、慣用の方法(例えば、前記塗布液を塗布する方法など)により形成できる。例えば、最表面層が電荷輸送層である積層型感光層の場合、導電性支持体(又は電荷注入阻止層)上に、電荷発生剤を含む塗布液を塗布した後、さらに電荷輸送剤(及びポリシラン)を含む塗布液を塗布することにより形成できる。また、機能層(例えば、電荷輸送層)が複数の層で構成されている場合は、例えば、ポリシラン濃度の異なる塗布液(例えば、ポリシランを含有しない塗布液とポリシランを含有する塗布液との組合せを含む)を順次塗布することにより形成できる。

10 [電子写真装置]

本発明の電子写真感光体は、電子写真装置の構成ユニットとして用いることができる。電子写真装置は、前記電子写真感光体、帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、定着手段などの構成ユニットで構成されている。

図4は、本発明の電子写真感光体を含む電子写真装置の一例 15 を示す概略断面図である。図4において、回転可能な断面円筒 形状の電子写真感光体41は、帯電器(コロナ放電器など)を 備えた帯電手段(帯電ユニット)42により、表面が正又は負 に帯電され、光源を備えた露光手段(露光ユニット)43によ り光像の露光を受け、表面に光像に対応した静電潜像が形成さ 20 れる。この静電潜像は、現像器を備えた現像手段(現像ユニッ ト) 44のトナーにより現像され、帯電手段を備えた転写手段 (転写ユニット) 45により感光体表面のトナーが紙などの被 転写体46に転写される。トナーが転写された被転写体46は 定着手段(図示せず)にて定着され、印刷物が得られる。転写 25 後の感光体41の表面はクリーニングブレードを備えたクリ ーニング手段(クリーニングユニット)47にて残渣トナーが 除去され、露光手段43により除電されることにより工程が完 了する。

なお、電子写真感光体の形状は、特に限定されず、前記導電 支持体の形状に応じて選択でき、図に示すようなドラム状(又 はロール状又は円筒状)であってもよく、ベルト状(又はシー ト状) などの平面形状であってもよい。

- 帯電手段又は転写手段において使用できる帯電器としては、 5 慣用の帯電器、例えば、コロトロン、スコロトロン、固体帯電 器、帯電ローラなどが例示できる。なお、転写手段において、 複数の転写手段、例えば、転写チャージャと分離チャージャと を併用してもよい。
- 露光手段において光源の露光波長は、特に限定されないが、 10 例えば、100~1000nm、好ましくは200~900nm、さらに好まし くは300~800nm程度である。

また、露光手段の光源としては、感光体の感光波長に応じて 選択でき、特に限定されず、蛍光灯、タングステンランプ、ハ ロゲンランプ、水銀灯、ナトリウム灯、発光ダイオード(LE 15 D)、レーザ [例えば、半導体レーザ(LD)、エキシマーレ ーザー (例えば、XeCl (308nm), KrF (248nm), KrC 1 (222nm), ArF (193nm), ArCl (172nm), F₂ (157nm) など]、エレクトロルミネッセンス (EL) などが例示できる。 なお、露光手段は、光源の波長調整のため、フィルターなどを

備えていてもよい。 現像ユニットのトナーとしては、粉砕法によるトナー、懸濁 重合法によるトナーなどが使用できる。トナーは黒色トナーで あってもよく、カラートナー(例えば、黄色、赤色、青色トナ

ーなど) であってもよい。 25

20

クリーニング手段において、クリーニング方法は、特に限定 されず、図に示すようなクリーニングブレードを使用したプレ ードクリーニング法であってもよく、ファーブラシ、マグファ ーブラシなどのクリーニングプラシを使用するブラシクリー

20

ニング法であってもよく、これらの方法を組み合わせてもよい。本発明の電子写真感光体によれば、撥水性及び潤滑性を向上でき、長期間に亘り高品質画像を形成できる。また、表面層が摩耗しても、潤滑性やクリーニング性などの特性を低下させることがなく、耐久性を大きく改善できる。さらに、機械的強度や透明性を低下させることなく、高精細な画像を実現できるとともに、長期間使用しても、高品質の画像特性を維持できる。

産業上の利用可能性

本発明の電子写真感光体及び電子写真装置は、種々の画像形成装置、例えば、複写機、ファクシミリ、プリンタ (レーザープリンタなど)などの種々の機器に利用でき、これらの画像形成装置はカラー画像を形成可能であってもよい。前記感光体は、これらの機器に固定化されて組み込まれていてもよく、交換可能なカートリッジの形態で組み込まれていてもよい。

実施例

以下に実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本 発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、 実施例において、「部」は重量部を示す。

実施例1

(電荷発生層塗工液の調製)

Y型TiOPc (オキソチタニルフタロシアニン、山陽色素 (株) 製) 1部、ポリビニルブチラール樹脂(商品名:エスレック BM-S、積水化学工業(株) 製) 0.8 部およびシクロヘキサノン 50 部を混合し、ジルコニアビーズを用いてボールミル分散を 24 時間行うことにより電荷発生層塗工液を得た。

(電荷輸送層塗工液の調製)

バインダーとしてピスフェノールZ型ポリカーボネート(商

品名ユーピロン 1200、三菱ガス化学(株) 製) 1 0 部および電荷輸送剤としてN, N'ージフェニルーN, N'ージ(mートリル)ーpーベンジジン(TPD)10 部、デカフェニルシクロシラン(5 員環、以下、単に「PDPS」という) 0.2 部、溶媒としてモノクロロベンゼン 42 部およびジクロロメタン 18 部を混合し、24 時間ロールミルで分散することにより電荷輸送層塗工液を得た。

なお、「PDPS」は次のようにして調製した。

すなわち、三方コックを装着した内容積 1000ml の丸型フラ スコに、粒状 (粒径 $20\sim1000\,\mu$ m) のマグネシウム $30.0\,\mathrm{g}$ と無 10 水塩化リチウム (LiCl) 40.0g、無水塩化鉄 (II) (FeCl,) 20.0gを 仕込み、50℃で 1mmHg (=133kPa) に加熱減圧して乾燥した後、乾 燥アルゴンガスを反応器内に導入し、予めナトリウムーベンゾ フェノンケチルで乾燥したテトラヒドロフラン 500ml を加え、 室温で約 30 分間撹拌した。この混合物に、予め蒸留により精 15 製したジフェニルジクロロシラン 30gを滴下漏斗で加え、50℃ で約 24 時間撹拌した。反応終了後、反応混合物に1N(=1 モル/L) の塩酸 250ml を投入し、さらにトルエン 1000ml で 抽出した。トルエン層を純水 200ml で 3 回洗浄し、トルエン層 を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、トルエンを留去するこ 20 とにより、環状のポリジフェニルシラン(5員環)を白色粉末 として得た(マススペクトル (MS) 法による分子量 910、収率 70%).

(撥水性およびケイ素分分散性の評価)

厚さ 50 μ m のアルミニウムシートを基板とし、この基板上に、 ワイヤーバー (No. 50) を用いてバーコート法により電荷輸送 層塗工液を塗布し、120℃で 60 分間乾燥させることにより、膜 厚 15 μ m の電荷輸送層薄膜を得た。得られた薄膜について水の 接触角を測定した。

10

また、電荷輸送層をアルミニウムシート基板から剥離した後、 エポキシ樹脂に埋め込んで硬化させ、電荷輸送層断面が現れる ようにエメリー紙にて研磨を行い、導電性を付与するため、研 磨面にスパッタリング法により 100nm の厚みで金 (Au) を蒸着し て、組成分析用試料を得た。得られた試料断面について、電子 線マイクロアナライザー (EPMA) 法を用いて組成分布分析を行 った (分析装置:日本電子 (株) 製 JXA-8900RL)。分布結果 より、ケイ素成分の膜断面への均一分散性を評価した。図 5 は、 電荷輸送層の断面における組成分布の分析結果を示す図であ る。図 5 において、厚み方向両側の白色部は、エポキシ樹脂 5 1 であり、中央部が電荷輸送層 5 2 である。図 5 からもわかる ように、ポリシランは、電荷輸送層 5 2 中に均一に分散してい た。

(印刷試験)

- 15 外径 30mm のアルミニウム管(導電性支持体)を、ナイロン樹脂(商品名:アミラン CM8000、東レ(株)製)を5 重量%の割合で混合したメチルアルコール溶液にディッピングし、80℃で20 分間乾燥させることにより、膜厚 0.8μmの下引き層を形成した。次いで、この下引き層の上に、電荷発生層塗工液をディッピングし80℃で10分乾燥させることにより、膜厚 0.3μmの電荷発生層を形成した。さらに、この電荷発生層の上に、電荷輸送層塗工液をディッピングし120℃で60分間乾燥させることにより、膜厚 22μm の電荷輸送層を形成し、ドラム状の電子写真感光体を作製した。
- 25 得られた電子写真感光体を、前記図4と同様の電子写真装置を備えた市販のレーザープリンターを改造した試験機に搭載し、実際に印刷を行うことにより画像を評価した。なお、前記レーザープリンターにおいて、帯電手段42はコロナ帯電器を備えており、露光手段43は半導体レーザ(波長780nm)を備え

ている。画像評価はベタ及び細線部を有するテストパターンについて、初期及び2万枚印刷後の印刷画像を目視により判定して行った。また、2万枚印刷後の感光体の膜厚減少(削れ量)を測定した。

5 実施例2

実施例1における電荷輸送層塗工液中の PDPS 0.2 部を 0.5 部とした以外は、実施例1と同様にして感光体を作製し、評価を行った。

比較例1

10 実施例1において PDPS を添加することなく電荷輸送層塗工 液を調製する以外、実施例1と同様にして感光体を作製し、評価を行った。

比較例2

実施例1における電荷輸送層塗工液中の PDPS 0.2 部をメチ 15 ルフェニルシリコーン (信越シリコーン (株)製 KF56) 0.1 部 とした以外は、実施例1と同様にして感光体を作製し、評価を 行った。

比較例3

実施例1における電荷輸送層塗工液中の PDPS 0.2 部をメチ20 ルフェニルシリコーン(信越シリコーン(株)製 KF56) 0.2 部とした以外は、実施例1と同様にして感光体を作製し、評価を行った。

比較例4

実施例1における電荷輸送層塗工液中の PDPS 0.2 部に代え 25 て、直鎖状ポリ(メチルフェニルシラン)PMPS(数平均分子量 12000,重量平均分子量 23000)2.5 部を用いる以外、実施例1 と同様にして感光体を作製し、評価を行った。

なお、PMPSは次のようにして調製した。

三方コックを装着した内容積 1000ml の丸型フラスコに、粒

状(粒径 20~1000 µm) のマグネシウム 60.0g と無水塩化リチ ウム (LiCl) 16.0g、無水塩化鉄 (II) (FeCl₂) 9.6gを仕込 み、50℃で 1mmHg (=133kPa) に加熱減圧して乾燥した後、乾 燥アルゴンガスを反応器内に導入し、予めナトリウムーベンゾ フェノンケチルで乾燥したテトラヒドロフラン 540ml を加え、 室温で約 30 分間撹拌した。この混合物に、予め蒸留により精 製したメチルフェニルジクロロシラン 64ml をシリンジで加え、 室温で約 12 時間撹拌した。反応終了後、反応混合物を 1N 塩酸 500ml中に投入し、さらにジエチルエーテル 1000ml で抽出した。 エーテル層を純水 500ml で 2 回洗浄し、エーテル層を無水硫酸 10 マグネシウムで乾燥した後、エーテルを留去することにより、 低分子量体を含む粗ポリシランを得た。粗ポリシランを良溶媒 テトラヒドロフラン 200ml、貧溶媒エタノール 4000ml を用いて 再沈殿して PMPS を得た (ゲルパーミエーションクロマトグラ フィ GPC 法 (ポリスチレン換算)による数平均分子量 12000、 15 重量平均分子量 23000、収率 8 5 %)。

結果を表1に示す。なお、表1において、「A」は環状 PDPS、「B」はメチルフェニルシリコーン、「C」は直鎖状 PMPS を示し、ケイ素成分(環状ポリシラン、直鎖状ポリシラン、シリコーン)の分散性及び画像は以下のように評価した。

ケイ素成分の分散性

〇:膜断面全体に均一に分散する

△:海島状に偏在する

×:最表面層に偏在する。

25 画像評価

20

() :良好

△~×:画像ボケ、地かぶりが発生する。

表 1

	- 1 - die	添加量	接触角	ケイ素成分	透明性	画像評価		削れ量
	添加剤	(部)	(°)	の分散性	这奶性	初期	2万枚	(μm)
実施例1	A	0.2	8 5	0	良好	0	0	1. 5
実施例 2	A	0.5	8 6	0	良好	0	0	1.4
比較例1	なし	0	7 6	_	良好	0	×	5.6
比較例2	В	0.1	8 5	×	やや白濁	Δ	×	4.1
比較例3	В	0.2	8 5	×	やや白 濁	Δ	×	3.8
比較例4	С	2. 5	8 7	Δ	白濁	×	×	6.6

表1からもわかるように、実施例では、比較例に比べ、少量の添加であっても、感光体の撥水性及び耐久性を高度に向上できるともに、透明性を低下させることなく、長期にわたって使用しても画像品質を低下させることなく印刷できた。

実施例3

実施例1における電荷輸送層塗工液中の PDPS 0.2 部を 0.1 部とした以外は、実施例1と同様にして感光体を作製し、評価を行った。

実施例4

実施例1における電荷輸送層塗工液中の PDPS 0.2 部を 0.15 部とした以外は、実施例1と同様にして感光体を作製し、評価を行った。

15 実施例 5

10

実施例1における電荷輸送層塗工液中の PDPS 0.2 部を 0.15 部、電荷輸送剤の TPD 10 部を 7 部とした以外は、実施例1と同様にして感光体を作製し、評価を行った。

実施例6

20 実施例1における電荷輸送層塗工液中の PDPS 0.2 部を、環状のジフェニルシランーメチルフェニルシラン共重合体 PDPMPS 0.2 部とした以外は、実施例1と同様にして感光体を作製し、評価を行った。

なお、環状 PDPMPS は次のようにして調製した。

すなわち、三方コックを装着した内容積 1000ml の丸型フラ スコに、粒状 (粒径 20~1000μm) のマグネシウム 30.0gと無 水塩化リチウム (LiCl) 40.0g、無水塩化鉄 (II) (FeCl₂) 20.0 gを仕込み、50℃で 1mmHg (=133kPa) に加熱減圧して乾燥し 5 た後、乾燥アルゴンガスを反応器内に導入し、予めナトリウム - ベンゾフェノンケチルで乾燥したテトラヒドロフラン 500ml を加え、室温で約 30 分間撹拌した。この混合物に、予め蒸留 により精製したジフェニルジクロロシラン 30.4(0.12mol)と、 予め蒸留により精製したメチルフェニルジクロロシラン 5.7g 10 (0.03mol) の混合物を滴下漏斗で加え、50℃で約24時間 撹拌した。反応終了後、反応混合物に1N(=1モル/L)の塩酸250ml を投入し、さらにトルエン 1000ml で抽出した。トルエン層を 純水 200ml で 3 回洗浄し、トルエン層を無水硫酸マグネシウム で乾燥した後、トルエンを留去することにより、環状のポリジ 15 フェニルシラン(5員環)と、環状のジフェニルジクロロシラ ンーメチルフェニルジクロロシラン共重合体(4~6員環)の 混合物の白色固体を得た(GPC法(ポリスチレン換算)による 数平均分子量 950、重量平均分子量 1020、収率 8 5 %)。

20 実施例7

25

ビスフェノール Z 型ポリカーボネートに代えてビスフェノール A 型ポリカーボネート(商品名:ユーピロン E-2000、三菱ガス化学(株)製)を使用し、溶媒のモノクロルベンゼンに代えてジクロロメタンを用いる以外は実施例 1 と同様に行なった。

実施例8

ビスフェノール Z 型ポリカーポネートに代えて、ビフェノールとビスフェノールAの共重合ポリカーボネート(商品名:タフZ、出光興産(株)製)を用いた以外は実施例1と同様に行

なった。

実施例9

ビスフェノール Z 型ポリカーボネートに代えて、特開平 8 - 1 3 4 1 9 8 号公報の実施例 1 に準じて調製した 9 , 9 ービス (4 ーヒドロキシー 3 ーメチルフェニル) フルオレンとビスフェノール A の共重合ポリカーボネートを用いた以外は、実施例 1 と同様に行なった。

比較例 5

実施例1における電荷輸送層塗工液中の PDPS 0.2 部を、直 10 鎖状のポリ (ジフェニルシラン) PDPS (数平均分子量 2200、重 量平均分子量 3400) 0.2 部とした以外は、実施例1と同様にし て感光体を作製し、評価を行った。

なお、直鎖状 PDPS は次のようにして調製した。

四つ口の丸型フラスコ(内容積 1000ml)に、撹拌機、ジムロート冷却管、温度計、100ml の滴下ロートを装着し、容器内に・乾燥アルゴンガスを通気させて一晩放置した。容器内に金属ナトリウム 24.0g と乾燥したトルエン 350ml を仕込み、油浴上で沸騰するまで加熱した。一方、滴下ロートにジフェニルジクロロシラン 90.0g を入れ、40 分かけて徐々に滴下した。滴下終了後、さらに 2 時間沸騰を続けて冷却し、反応を終了した。次いで、メタノール 100ml を徐々に滴下し、残存する金属ナトリウムを消費させた後、反応混合物を分液ロートに移し、水 200mlで、副生した食塩の抽出を繰り返した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去することにより、粗ポリシラン 48g を得た。

粗ポリシランをテトラヒドロフラン 200ml に溶解し、撹拌下でアセトン 500ml を静かに加え、ポリシランを再沈殿し、濾取して乾燥することにより、直鎖状ポリジフェニルシランを得た。

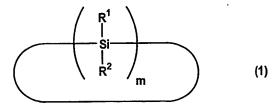
表 2

·	in the tel	添加量	接触角	分散性	透明性	画像		削れ量
	添加剤	(部)	(°)	力取性	医明 庄	初期	2万枚	(μm)
実 施 例 3	A	0.1	83	0	良好	0	0	1.7
実 施 例 4	A	0.15	85	0	良好	0	0	1.5
実 施 例 5	A	0.15	86	0	良好	0	0	1.3
実 施 例 6	D	0. 2	85	0	良好	0	0	1.6
実施例 7	A	0.2	84	0	良好	0	0	3. 3
実施例 8	A	0. 2	85	0	良好	0	0	2. 1
実施例 9	A	0. 2	85	0	良好	0	0	1.9
比較例 5	E	0.2	79	Δ	粒状物あり	×	×	5.5

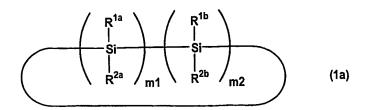
なお、実施例 5 では、TPD 7 部を用いており、表の添加剤の欄において、「A」は 5 員環状 PDPS、「D」は環状ジフェニルシランーメチルフェニルシラン共重合体、「E」は直鎖状 PDPS を示す。

請求の範囲

1. 少なくとも最表面層にポリシランを含む電子写真感光体であって、ポリシランが下記式(1)



- 5 (式中、R¹及びR²は、同一又は相異なって、水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、又はシリル基を示し、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、シクロアルキルオキシ基、シクロアルケニル基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、又はシリル基は置換基を有していてもよい。mは4以上の整数を示す。R¹及びR²は係数mにより異なっていてもよい)
- 15 で表される環状ポリシランで構成されている電子写真感光体。
 - 2. 式(1) において、 R^1 及び R^2 の少なくとも一方がアリール基であり、mが $4 \sim 10$ である請求項1記載の電子写真感光体。
- 3. 式(1)において、 R^1 及び R^2 がフェニル基であり、 mが $4 \sim 8$ である請求項 1 記載の電子写真感光体。
 - 4. 環状ポリシランが下記式(1a)で表される請求項1記載の電子写真感光体。



(式中、R¹^a及びR²^aは置換基を有していてもよいアリール基を示し、R¹^b及びR²^bは、同一又は異なって、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を示す。

- 5 ただし、R¹b及びR²bが共に置換基を有していてもよいアリール基であることはない。m1は1以上の整数、m2は0又は1以上の整数を示し、m1+m2は4以上の整数を示す)
- 5. R^{1a} 及び R^{2a} が C_{6-10} アリール基を示し、 R^{1b} 及び R^{2b} が、(1) C_{1-4} アルキル基と C_{1-4} アルキル基と C_{1-4} アルキル基との組合 t、(2) C_{1-4} アルキル基と C_{6-10} アリール基との組合せ、 (3) C_{1-4} アルキル基と C_{5-8} シクロアルキル基との組合せ、 又は (4) C_{6-10} アリール基と C_{5-8} シクロアルキル基との
- 6. m1が1~10、m2が0~10であり、m1+m215 が4~12である請求項4記載の電子写真感光体。

組合せである請求項4記載の電子写真感光体。

- 7. m1が1~8、m2が0~8であり、m1+m2が4~10である請求項4記載の電子写真感光体。
- 8. ポリシランが、環状ポリシランを含むポリシラン混合物である請求項1記載の電子写真感光体。
- 20 9. 電子写真感光体が、少なくとも導電性支持体と感光層とで構成されており、前記感光層が、少なくとも電荷発生剤と電荷輸送剤とバインダー樹脂とで構成されている請求項1記載の電子写真感光体。
- 10. 感光層が、電荷発生層と、この電荷発生層上に形成さ 25 れた電荷輸送層とで構成されている請求項9記載の電子写真 感光体。
 - 11. 感光層の上に、ポリシランを含む表面保護層が形成されている請求項9記載の電子写真感光体。
 - 12. 環状ポリシランの含有割合が、最表面層の構成成分全

体に対して 0.01~1.0重量%である請求項1記載の電子写真感光体。

- 13. 環状ポリシランの含有量が、最表面層の構成成分全体に対して 0. 01~5重量%である請求項1記載の電子写真感 光体。
- 14. 少なくともジアリールシラン単位を有する環状のホモスはコポリシランが、感光層を構成する最表面層又は感光層の表面保護層の構成成分全体に対して 0. 01~3重量%の割合で含有されている請求項8記載の電子写真感光体。
- 10 15. 少なくとも感光層を導電性支持体上に形成して請求項 1記載の電子写真感光体を製造する方法であって、前記電子写 真感光体の少なくとも最表面層に環状ポリシランを含有させ る電子写真感光体の製造方法。
- 16. 感光層を構成する最表面層又は感光層の表面保護層の 15 構成成分と、環状ポリシランとを含む電子写真感光体組成物。
 - 17. 電荷発生剤及び電荷輸送剤から選択された少なくとも一種と、バインダーと、環状ポリシランとを含む請求項16記載の組成物。
- 18. バインダーがポリカーボネート系樹脂である請求項120 7記載の組成物。
 - 19. 請求項1記載の電子写真感光体を備えた電子写真用カートリッジ。
 - 20. 請求項1記載の電子写真感光体を備えた電子写真装置。

1/3

図 1

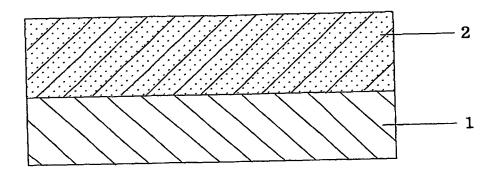


図 2

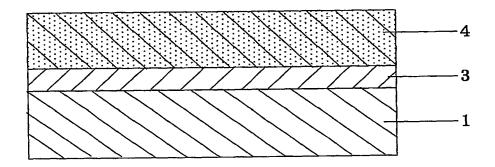
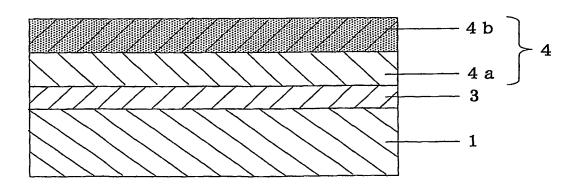
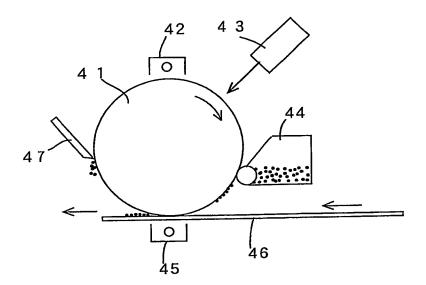


図 3



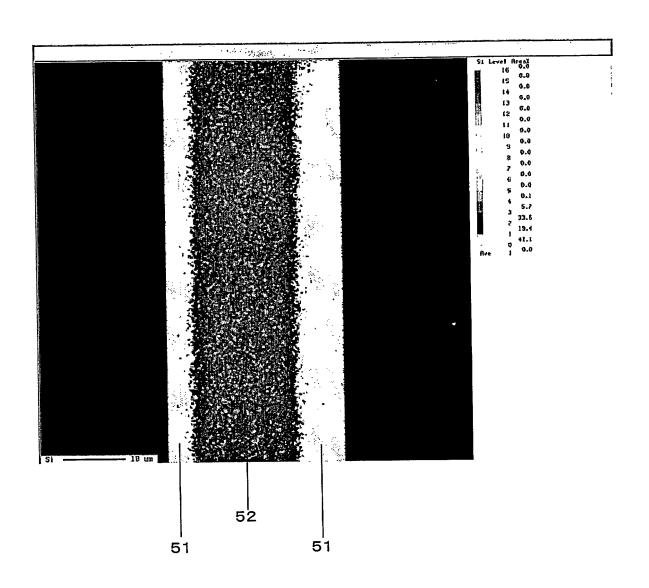
2/3

図4



3/3

図5





International application No. PCT/JP03/09163

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER						
Int.Cl ⁷ G03G5/147						
	According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
	S SEARCHED	y classification symbols)				
Minimum do	ocumentation searched (classification system followed b	y ciassification symbols)				
	ion searched other than minimum documentation to the ayo Shinan Koho 1922–1996	extent that such documents are included in Jitsuyo Shinan Toroku Koho				
	Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho				
Electronic d	ata base consulted during the international search (name	of data base and, where practicable, sear	rch terms used)			
C. DOCUI	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*	Citation of document, with indication, where app	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
х	JP 8-295537 A (Toshiba Corp.		1-7,9-11,15,			
A	12 November, 1996 (12.11.96), Full text		16,19,20 8,12-14,17,			
	& US 5858541 A		18			
A	JP 3-111854 A (Canon Inc.),		1-20			
	13 May, 1991 (13.05.91),					
	Full text & WO 91/05018 A & EP	445306 A				
	& US 5236798 A					
A	JP 10-69110 A (Canon Inc.),		1-20			
	10 March, 1998 (10.03.98),					
	Full text & EP 811886 A & US	5935747 A				
			·			
Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.						
* Specia "A" docum	al categories of cited documents: nent defining the general state of the art which is not	"T" later document published after the into priority date and not in conflict with t				
conside	ered to be of particular relevance	understand the principle or theory und "X" document of particular relevance; the	derlying the invention claimed invention cannot be			
date	date considered novel or cannot be considered to involve an inventive					
cited to	cited to establish the publication date of another citation or other "Y" document of particular relevance; the claimed inventor cannot					
"O" docum	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other combined with one or more other such documents, such					
means "P" document published prior to the international filing date but later "&" document member of the same patent family than the priority date claimed						
Date of the	Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report					
25 November, 2003 (25.11.03) 09 December, 2003 (09.12.03)						
	Name and mailing address of the ISA/ Authorized officer					
	Japanese Patent Office					
Facsimile N	ło.	Telephone No.				





International application No.
PCT/JP03/09163

ategory*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	JP 8-62874 A (Ricoh Co., Ltd.), 08 March, 1996 (08.03.96), Full text (Family: none)	1-20
		·
		,

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int. Cl⁷ G03G 5/147

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl7 G03G 5/147

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2003年

日本国実用新案登録公報

1996-2003年

日本国登録実用新案公報

1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

	と前のりもの人間	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 8-295537 A (株式会社東芝) 1996.11.1 2、全文 & US 5858541 A	1-7, 9-11, 15,
A	2、主义 d US 3636341 A	16, 19, 20 8, 12–14, 17, 18
A	JP 3-111854 A (キヤノン株式会社) 1991. 0 5. 13、全文 & WO 91/05018 A & EP 4 45306 A & US 5236798 A	1-20
A	JP 10-69110 A (キヤノン株式会社) 1998. 0	1-20

区欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献 (理由を付す)
- 「O」ロ頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 25.11.03 国際調査報告の発送日 09.12.03 国際調査機関の名称及びあて先 特許庁審査官(権限のある職員) 2H 9312 接野 美奈 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 電話番号 03-3581-1101 内線 3231



国際出願番号 PCT/JP03/09163

C(続き).	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	3.10、全文 & EP 811886 A & US 593	時がやり程の回じり目の
	5747 A	
Α	JP 8-62874 A (株式会社リコー) 1996.03.0 8、全文 (ファミリーなし)	1-20
!		
	·	
,		